

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

24  
12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3142021 A1

51 Int. Cl. 3:  
C04 B 35/18  
C 04 B 35/66  
C 04 B 35/68

21 Aktenzeichen:  
22 Anmeldetag:  
43 Offenlegungstag:

P 31 42 021.4  
20. 10. 81  
3. 6. 82

Be: Erfindereigentum

30 Unionspriorität: 32 33 31  
27.10.80 US 200809

71 Anmelder:  
Dresser Industries, Inc., 75221 Dallas, Tex., US

74 Vertreter:  
Meissner, P., Dipl.-Ing.; Presting, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.,  
1000 Berlin

72 Erfinder:  
Michael, David James, 15131 White Oak, Pa., US; Wishon,  
Berhl Eugene, 15102 Bethel Park, Pa., US

3

54 Feuerfester Mauerstein aus Alumo-silikat

Kohlenstoffgebundene feuerfeste Formstücke, bei denen  
das vorherrschende feuerfeste Aggregat Andalusit ist, ist  
durch das Fehlen von wesentlichem Schrumpfen nach dem  
Entgasen bei 1100° C gekennzeichnet. (31 42 021)

DE 3142021 A1

DE 3142021 A1

PATENTANWÄLTE

DIPL.-ING. W. MEISSNER (1980)

DIPL.-ING. P. E. MEISSNER

DIPL.-ING. H.-J. PRESTING

Zugelassene Vertreter vor dem  
Europäischen Patentamt -  
Professional Representatives before the  
European Patent Office

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Unsere Zeichen

HW-79-19  
Fall 440

HERBERTSTR. 22, 1000 BERLIN 33

20.10.1981

Dresser Industries, Inc.  
Dallas, Texas, USA

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Kohlenstoffgebundene feuerfeste Formstücke mit 1 bis 35% Gewichtsprozenten Kohlenstoff und dem Ausgleich eines nicht basischen feuerfestem Aggregat, das im wesentlichen aus mindestens 75% Gewichtsprozenten Abdalusit besteht, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß nach dem Entgasen bei einer Temperatur von etwa 1100°C kein Schrumpfen erfolgt.
2. Formstücke nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Ausgleich des nicht basischen feuerfesten Aggregats Aluminiumsilikat oder Aluminiumoxid ist.

- 2 -

TELEX:  
1-85644  
inven d

TELEGRAMM:  
INVENTION  
BERLIN

TELEFON:  
BERLIN  
030/891 60 97  
030/891 30 28

BANKKONTO:  
BERLINER BANK AG.  
BERLIN 31  
3605716000

POSTSCHECKKONTO:  
P. MEISSNER BLN-W  
404737-103

3. Formstücke nach Anspruch 1, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t, daß sie aus 0  
bis 30 Gewichtsprozenten Schichtengraphit be-  
stehen.
4. Formstücke nach Anspruch 1, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t, daß mindestens  
65% Gewichtsprozent Andalusit enthalten sind.
5. Formstücke nach Anspruch 1, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t, daß nach dem Ent-  
gasen bei etwa 1100°C eine Volumendehnung zwischen  
0,1 und 1% stattfindet.
6. Formstücke nach Anspruch 1, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t, daß bis zu 5 Ge-  
wichtsprocente Ruß enthalten sind.
7. Formstücke nach Anspruch 1, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t, daß weniger als  
7,5% amorpher Graphit ist.

### Feuerfester Mauerstein aus Alumo-silikat

---

5      Natürliches Alumo-silikat, das unter anderem Ton-  
erden, Diaspor, Zyanite und Bauxite enthalten, sind  
die größeren Bestandteile für viele feuerfeste Mauer-  
steine, die laufend hergestellt werden. Bei gerin-  
gerer Mauersteinanalyse als etwa 50%  $Al_2O_3$  sind die-  
se in der Technik als Hochaluminiumoxid-Mauerstein  
gekennzeichnet. Ganz allgemein variieren die Eigen-  
schaften von Alumosilikat mit dem Anteil von Alumi-  
niumoxid. Dies kann mit dem großen Umfang durch die  
10      Menge an Art von Mineral- und Glasphasen erklärt  
werden, die durch Aluminosilikatstoffe beim Brennen  
des Mauersteins entstehen.

15      Beim Ansteigen von Aluminiumoxidgehalt von feuer-  
festem Ton und hohem Aluminiumoxidgehalt neigt der  
Widerstand gegen Belasten bei erhöhten Temperaturen  
dazu, anzusteigen. Auch versucht der Widerstan ge-  
gen Abblättern bei rascher Temperaturänderung anzu-  
steigen. Diese Änderungen der Eigenschaften gehören  
gewöhnlich zum Verringern der Menge von wenig feuer-  
festen und zerbrechlichen Silikatgläsern in der  
20      Grundmasse des Mauersteins. Andererseits ergibt das  
Erhöhen des Aluminiumoxids gewöhnlich ein Ansteigen  
der Porosität, die den Mauerstein physikalisch dem  
chemischen Angriff von Metallurgischen Schlacken  
verletzbar macht. Außerdem neigt der Mauerstein mit  
25      höherem Aluminiumoxidgehalten zu weniger Widerstands-  
fähigkeit gegen alkalische Dämpfe und gegen Schrumpfen  
bei Benutzung nach dem Abkühlen von hohen Temperaturen.

Es sind wenige Worte dafür geeignet, was unter siliziumdioxidhaltiger Grundmasse gemeint ist. Aluminiumoxid und Siliziumdioxid in Alumo-silikat feuerfesten Stoffen reagieren beim Brennen zum  
5 Formen für den größten Teil des mineralischen Mullits. Drei Mole Aluminiumoxid reagieren mit zwei Molen Siliziumdioxid. Wenn das Verhältnis von Aluminium-oxid zu Siliziumdioxid 2 bis 3 überschreitet, wird der gebrannte Mauerstein auch Korundum enthalten.

10 Bei kleinerem Verhältnis als 3 bis 2 wird der gebrannte Mauerstein praktisch Mullit und eine der krystallinen oder glasigen Formen von Siliziumdioxid. Je nach den Verunreinigungen und der Hitzbehandlung wird das Siliziumdioxid in gewissem Umfang in der  
15 Form von Glas sein. Je niedriger das Verhältnis von Aluminiumoxid zu Siliziumdioxid desto mehr  $\text{SiO}_2$  befindet sich in kristalliner oder glasiger Form. Die Glasmenge bezieht sich dann auf die auftretende Menge des Schrumpfens.

20 Es ist Aufgabe der Erfindung, feuerfeste Aluminium-oxid-Siliziumdioxid-Formen anzugeben, die durch das Fehlen von Schrumpfen nach einem Brennen bei  $1100^\circ\text{C}$  gekennzeichnet ist. Nach der Erfindung werden kohlenstoffhaltige feuerfeste Formstücke mit von 1 bis 35  
25 Gewichtsprozenten Kohlenstoff und dem Ausgleich eines nicht basischen feuerfesten Aggregats vorgesehen. Das feuerfeste Aggregat besteht im wesentlichen aus mindestens 75 Gewichtsprozenten Andalusit.

30 Vorzugsweise ist der Ausgleich des feuerfesten Aggregats, wenn nicht alles Andalusit ist, reines Alumi-

umoxid oder ein anderes Aluminiumoxid-Siliziumdioxid. Die Formen enthalten vorzugsweise 0 bis 35 Gewichtsprocente Schichtgraphit. Sie können aber auch weniger als 7,5 Gewichtsprocente amorphen Graphit und/oder Ruß enthalten. Im allgemeinen besitzen die Formen zwischen 0,1 und 1 Volumenprozent Streckung mit Andalusit bei mindestens 65% des Gesamtgewichts der Ladung. Diese Streckung ist wichtig, weil sie verhindert, daß das Ausmauern lose wird, wenn ein Abkühlen von hohen Temperaturen erfolgt.

Andalusit ist ein Mineral mit derselben chemischen Formel ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) wie Sillimanit und Zyanit, aber mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften.

Ein besseres Verständnis und weitere Merkmale und Vorteile der Durchführung der Erfindung ergeben sich dem Fachmann beim Studium der nachfolgenden Beschreibung der Beispiele. Selbstverständlich dienen diese Beispiel nur der Erläuterung und stellen keine Beschränkungen dar. Alle Größenangaben entsprechen den Tyler-Serien, außer sie sind anders angegeben. Alle chemischen Analysen, außer besonders angegebene, haben zur Basis eine Oxidanalyse in Übereinstimmung mit der üblichen Praxis der Angabe von chemischem Gehalt feuerfester Materialien. Alle Analysen sollen typisch betrachtet werden und alle Teile und Anteile sind auf das Gewicht bezogen.

Die Mischungen der Beispiele wurden bei Mauersteinen in derselben Weise hergestellt. Das feuerfeste

Aggregat war größenmäßig angegeben und mit einem phenolischen Novolackharz gemischt. Die größenmäßig sortierten Ladungen werden in einem Mischkollergang getempert um pressbare Ladungen zu erhalten. Die Ladungen wurden in Mauersteinen bei etwa 1265 kg/cm<sup>2</sup> gepreßt und der Stein wurde bei 120°C zwölf Stunden lang getrocknet. Nach dem Abkühlen wurde der Stein Tests unterzogen, um seine trockene Dichte und Volumenänderungsfähigkeit nach dem Entgasen festzustellen. Es wurden verschiedene Aluminiumoxid-Siliziumdioxid-Formen hergestellt, die aus Tabelle I zu entnehmen sind.

Mischungen mit einer vorherrschend unterschiedlichen Alumo-siliziumdioxid-Körnung besitzt Schrumpfeigenschaften zwischen 0,4 und 1,5%. Der Mauerstein, bei dem ein anderes feuerfestes Material hinzugesetzt worden ist, besitzt irgendwo dazwischen Schrumpfun gen. Das Beispiel Mischung 3 enthält gleiche Mengen von Alumo-siliziumdioxid-Körnung und ist mit pyrophyllit gestreckt, aber das Strecken war mit Aufblähen verbunden.

Die Mischungen 9 bis 14 in der Tabelle II wurden mit den folgenden Verhältnissen von Andalusit zu Alumo-siliziumdioxid-Körnung von 50:50, 55:45, 60:40, 70:30 und 75:25 hergestellt.

Alle Mischungen mit Ausnahme der Mischung 14 mit dem 75:25 - Verhältnis von Andalusit zu Alumo-siliziumdioxid-Körnung zeigte ein Volumenschrumpfen nach dem Entgasen.

Die Mischungen nach Tabelle III wurden mit Andalusit als einziges feuerfestes Aggregat hergestellt.

5 Die Mischungen 15 bis 18 enthalten bis zu 30% Schichtgraphit. Wenn die Schichtgraphitmenge von 0 auf 30% erhöht wird, nimmt die Volumenstreckung nach dem Entgasen auf 1100°C von 1,2% auf 4% ab. Die Mischung 15 nur mit dem Harz, das sich im Zuschlag zum Andalusit befindet, würde etwa 1,3% Kohlenstoff enthalten, der ganz aus dem Harz abgeleitet wird. Die Mischungen 10 19 und 20 mit 2,5 bzw. 5% amorphen Graphit dehnt sich nach dem Entgasen. Zusätzliche Tests haben gezeigt, daß ein Dehnen erfolgt ist, wenn weniger als 7,5% 15 amorpher Graphit verwendet worden ist. Die Mischung 21 mit 5% Ruß und ohne Graphit dehnte sich nach dem Entgasen.

Die Klassen der feuerfesten Aggregate, die bei den vorstehenden Beispielen verwendet wurden, sind die folgenden : -3+10 Maschen --3 bis 40%; -10+28 Ma- 20 schen --15 bis 25%; - 28+65 Maschen --10 bis 15%; und der Ausgleich -65 Maschen. Die übliche chemische Analyse der feuerfesten Materialien, die in den Beispielen verwendet worden sind, ergeben sich aus der Tabelle IV.

25 Die andern, beim beispielhaften feuerfesten Zusammensetzungen verwendeten Materialien, die nicht in der Tabelle IV enthalten sind, sind kalziniertes Aluminium-oxid und tafelförmiges Aluminiumoxid. Diese beiden 30 Stoffe enthalten etwa 99%  $Al_2O_3$  und die, Ausgleichsspurenverunreinigungen, die in der Technik allgemein



bekannt sind. In ähnlicher Weise sind das Krystallit und das Siliziumdioxid hochreine Siliziumstoffe, d.h. 99%  $\text{SiO}_2$  und ebenfalls allgemein bekannt.

Tabelle I

	1	2	3	4	5	6	7	8
Mischung								
Alumosilikat								
Körnung (50% $Al_2O_3$ )	75.8%	75%	45%	80%	-	-	-	90%
Alumosilikat-								
Körnung (60% $Al_2O_3$ )	-	-	-	-	90%	-	-	-
Alumosilikat-								
Körnung (70% $Al_2O_3$ )	-	-	-	-	-	90%	-	-
kalziniertes Bauxit	-	10	-	-	-	-	90%	-
tabelliertes Al-oxid	-	-	-	-	-	-	-	-
feuerfester Ton	-	5	-	-	-	-	-	-
Cristobalit	-	-	-	10	-	-	-	-
verdampftes $SiO_2$	4	-	-	-	-	-	-	-
kalziniertes $Al_2O_3$	10.2	-	-	-	-	-	-	-
Schichtgraphit	10	10	10	10	10	10	10	10
Pyrophillit	-	-	45	-	-	-	-	-
plus Zusätze								
Novlakharz	5	5	5	5	4.5	4.5	4.5	5
Hexamethylenetetramin	0.55	0.55	0.55	0.55	0.33	0.33	0.33	0.55
Schüttdichte nach								
Trocknen bei 96°C pcf	152	153	148	142	154	156	186	146
Volumenänderung nach								
Entgasen bei 1000°C	-0.5	-0.9	+2.6	-0.4	-1.5	-1.2	-0.4	-0.4
			Bloated					

Tabelle II

	9	10	11	12	13	14
Mischung:						
Alumosilikat - Körnung (50% $Al_2O_3$ )	45%	40.5%	36%	31.5%	17%	22.5%
5 Alumosilikat- Körnung (60% $Al_2O_3$ )	45	49.5	54	58.5	63	67.5
Schichtgraphit	10	10	10	10	10	10
Andalusit-Körnung- Verhältnis	50/50	55/45	60/40	65/35	70/30	75/25
plus Zusätze						
10 Novolakharz	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75
Hexamethylenetetramin	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
Schüttdichte nach Trocknen bei 205°C pcf158		159	159	160	160	161
15 Volumenänderung nach Entgasen bei 1100°C	-0.55	-0.63	-0.67	-0.91	-0.46	+0.11

3142021

Tabelle III

	15	16	17	18	19	20	21
Mischung	100%	90%	80%	70%	97.5%	95%	95%
Andalusit	-	10	20	30	-	-	-
Schichtgraphit	-	-	-	-	2.5	5	-
5 amorpher Graphit	-	-	-	-	-	-	5
Ruß	-	-	-	-	-	-	-
plus Zusätze	3.0	3.0	3.0	3.0	3.5	3.5	3.5
Novolakharz	166	164	163	159	167	166	165
Schüttdichte nach Wärmebehandlung bei 155°C	+1.2	+0.6	+0.4	+0.4	+0.7	+0.4	+0.8

BEST AVAILABLE COPY

Tabelle IV

	Alumo- silikat- Körnung (50% $Al_2O_3$ )	Alumo- silikat- Körnung (60% $Al_2O_3$ )	Alumo- silikat Körnung (70% $Al_2O_3$ )	kalziniertes Bauxit	Pyrophyllit	feuer- fester Ton	Andalusit
5	46.9%	39.6%	24.6%	5.9%	78.7%	62.9%	38.0%
$SiO_2$	49.6	59.2	69.2	89.0	19.5	33.5	60.2
$Al_2O_3$	2.4	2.6	3.2	3.2	0.4	2.1	0.20
- $TiO_2$	1.01	1.1	1.0	2.1	0.6	1.0	0.99
$Fe_2O_3$	0.02	0.02	0.02	0.02	0.2	0.2	0.07
10 $CaO$	0.04	0.05	0.04	0.02	0.1	0.3	0.12
$MgO$	0.12	0.11	0.07	0.06	0.2	0.5	0.29
Gesamt Alkali	Nil	Nil	Nil	Nil	3.8	12.3	+0.42*
LOI							

(x) Dies ist eine Gewichtszunahme

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS  
54 EAST LAKE STREET  
CHICAGO, ILLINOIS 60607  
TEL: 773-936-3700  
FAX: 773-936-3701  
WWW.CHICAGO.PRESS.EDU

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS  
54 EAST LAKE STREET  
CHICAGO, ILLINOIS 60607  
TEL: 773-936-3700  
FAX: 773-936-3701  
WWW.CHICAGO.PRESS.EDU

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS  
54 EAST LAKE STREET  
CHICAGO, ILLINOIS 60607  
TEL: 773-936-3700  
FAX: 773-936-3701  
WWW.CHICAGO.PRESS.EDU

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS  
54 EAST LAKE STREET  
CHICAGO, ILLINOIS 60607  
TEL: 773-936-3700  
FAX: 773-936-3701  
WWW.CHICAGO.PRESS.EDU

Report:

# Flowability and Hardening Time of Resin-Bonded Hot Repair Mixes

SHIGETOSHI UTO, TAIZO TAMEHIRO, NAOTOSHI YASUDA and RYUJI TANAKA

## 1. Introduction

Hot repair mixes are indispensable for repairing damage, and prolonging the lining life of furnaces, such as BOF's. Hot repair methods, such as gunning, hot casting, and flame gunning are commonly used, in conjunction with slag coating methods. Hot casting repairs have especially been widely used to repair the BOF bottom and charging side impact area because equipment preparation is not necessary, and the placement of hot casting mixes through a scrap chute is a very simple method of repairing the lining. In this paper, resin-bonded hot repair mixes, which harden quickly and produce less smoke, are discussed.

## 2. Objectives of this Study

Repair mixes require both good hot flowability and short hardening time, but these properties are contrary to each other. In this study, the affects of different solvents and the molecular weight of novolac-type resin were studied, in an effort to achieve the desired characteristics. The study was also intended to design the quality of repair materials to meet the user's needs.

## 3. Comparison of Properties of Hot Repair Mixes

The following properties are generally required in hot casting repair mixes:

- (1) Hot flowability should be good ✓
- (2) Curing time should be short ✓

(3) The durability of the repair material should be excellent

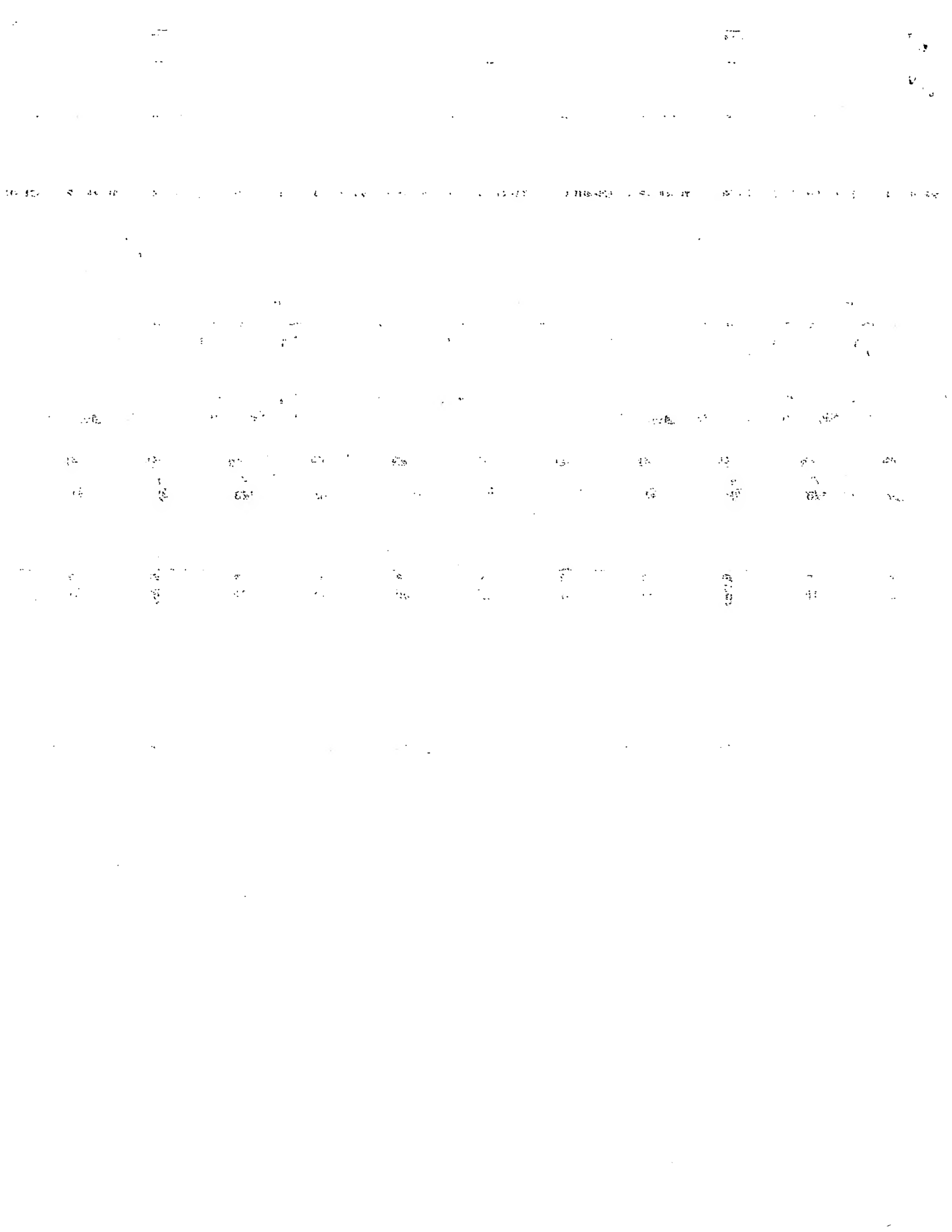
Table I shows a comparison of properties of various hot repair mixes. Hot casting repair mixes can be divided into roughly two categories, i.e. (a) aqueous hot casting mixes and (b) non-aqueous mixes. The aqueous hot casting type mixes include a slurry mix which is prepared by nozzle mixing methods, like gunning on site<sup>(1)</sup>, and a dry mix which includes a binder with structural water, that flows by release of the structural water in the hot condition<sup>(2)</sup>. The non-aqueous hot casting type mixes include a dry mix with pitch and phenol resin powder<sup>(3-6)</sup>, and a slurry mix with liquid phenol resin<sup>(7)</sup>.

Aqueous hot casting mixes have a shorter hardening time, but the durability is worse than the non-aqueous mixes, in which the binders are carbonized and form a carbon-bonded structure which has high hot strength. The carbonaceous binders used in non-aqueous hot casting mixes are pitch and novolac resin. When heated, pitch requires a longer time to decompose and polymerize than resin. Furthermore, pitch produces a lot of smoke in the process. On the contrary, resin is suitable to reduce hardening time and produce less smoke.

Resin-bonded hot casting repair mixes generally satisfy the requirements, but in service they do not flow well or have suitable hardening time. For example, when the temperature of the brick surface in a BOF is higher than usual, resin-bonded mixes don't flow into the repair site because the mix hardens too early if the BOF is tilted soon after the mix is put in place. Another example is when the

Table 1 Comparison of characteristics of hot repair mixes

Types of medium	Hot repair mixes			
	Water		Non-water	
		<i>Solochrome</i>	pitch	Resin
Appearance of products	Powder	Powder with structural water	Powder	Slurry
Preparation	Mixing by gunning machine	Nothing	Nothing	Nothing
Curing time (min) [500kg] at 1000°C ~1200°C	<10	<10	30	15
Durability	Not so good	Not so good	Good	Good
Bond	Phosphate	Phosphate Silicate	Carbon	Carbon





repaired mass is thick. Even if the surface of the repair mix looks stiff, the interior where it has not yet become stiff will flow when the BOF is tilted.

## 4. Experiment 1

### 4.1. Solvents and Resins Used

Four types of solvent were prepared, namely A, B, C, and D, which had different boiling points ranging from 171°C to 278°C (see Table 2). Solid novolac resins were obtained from companies X and Y. They had different molecular weights ranging from 400 to 1350.

### 4.2. Preparation of Liquid Resins

Liquid novolac resins were prepared by (a) changing the type of solvent and (b) using resins of different molecular weight. As for (a), solid novolac resin whose molecular weight was 650 was dissolved into the four different solvents mentioned above. As for (b), solid novolac resins with the different molecular weights were dissolved in solvent C. Generally the weight ratio of solid resin to the solvent in the liquid resin depends on the type of solvent and molecular weight<sup>(a)</sup>.

The viscosity of each liquid resin was adjusted in the range from 2 to 3 Pa · s at 25°C, by changing the weight ratio of the liquid. This gave a mix of reasonable viscosity.

If the viscosity was lower, there was a problem of segregation of coarse aggregate during long term storage or while being transported. If the viscosity of the mix was higher, it would not have good hot flowability.

### 4.3. Mixing

Magnesia aggregate of less than 4 mm was mixed in liquid novolac phenolic resins, as shown in Table 3. A powder mix with pitch was prepared for comparative study.

### 4.4. Measurement Methods

#### 4.4.1. Hot Flowability

A 200 g sample wrapped in plastic was placed on a magnesia plate (114×114×15 mm) in an electric furnace that was held at selected temperatures (1000°C, 1200°C, 1400°C). After completion of the firing, the sample was removed from the furnace, and the change in dimension of the mass was measured (see Fig. 1). For the powder mix with pitch, a 150 g sample was used because of its low aerated bulk density.

#### 4.4.2. Hardening Time

A 250 g sample was placed in a steel can and inserted in an electric furnace at 350°C, along with several other cans containing samples. One can was removed at each speci-

Table 2 Characteristics of solvents evaluated

Solvent	A	B	C	D
Boiling Point (°C)	171	198	244	278
Viscosity $\times 10^{-3}$ (Pa · s) at 25°C	5	17	30	40

Table 3 General composition of samples evaluated

Factors	Solvent				Molecular weight	Pitch bonded
MgO Clinker	○	○	○	○	○	○
Metal Powder	○	○	○	○	○	○
Pitch						○
Resin (Powder)						○
Resin (Liquid)	○	○	○	○	○	
Molecular weight	650	650	650	650	400~1350	
Solvent	A	B	C	D	C	

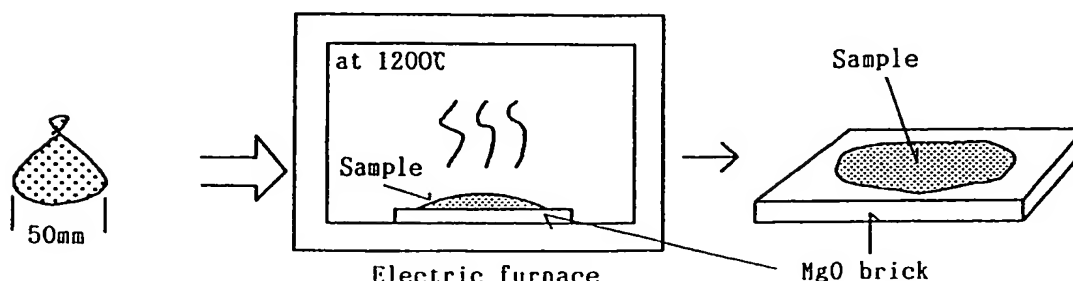


Fig. 1 Test method for hot flowability

fied time and turned upside down. The hardening time was defined as the time when the sample stopped flowing out of the can (see Fig. 2).

## 4.5. Results

### 4.5.1. Study of Various Solvents

Hot Flowability (see Fig. 3) —The higher the boiling point of the solvent and the lower the temperature, the better the hot flowability. For the sample containing solvent A, only the hot flowability was measured, because its flowability was very bad, and it hardened at room temperature during storage due to the volatility of solvent A.

Hardening Time (see Figs. 4, 5) —The higher the boiling point of the solvent, the longer the hardening time. The powder mix with pitch did not harden within 80 minutes at 350°C.

### 4.5.2. Study of Molecular Weight of Resins

Hot Flowability (see Figs. 6, 7, 8) —At 1000°C, the effect of molecular weight on the hot flowability was not apparent. However at 1200°C and 1400°C, the samples with molecular weight more than 1000 showed a decrease in hot flowability.

Hardening Time (see Fig. 9) —The larger the molecular weight of the resin, the shorter the hardening time<sup>(9)</sup>.

## 4.6. Design of Resin-Bonded Hot Repair Mixes

The conditions for feeding hot casting mixes into furnaces are different for each steel company. Notable variations are the residual temperature of the lining and the amount of material installed, which determines the thickness of the repaired section. Based on the results of this study, resin-bonded hot repair mixes can be prepared to meet the user's needs by the proper combination of solvent and molecular weight of resin. The relationship is illustrated in Fig. 10.

## 5. Experiment 2

The internal temperature of repair mixes and the weight loss were measured for several conditions. The liquid resin in the resin-bonded mix evaluated was solid novolac resin, with a molecular weight of 650, and solvent C. A powder mix with pitch was prepared for comparative study.

### 5.1. Measurement Methods

The measurement methods were similar to the method of measuring the hardening time. The temperature inside the repair mixes was measured by a thermocouple inserted in the steel can. The weight of the repair mixes was measured at each specified time, to indicate the loss of weight; the

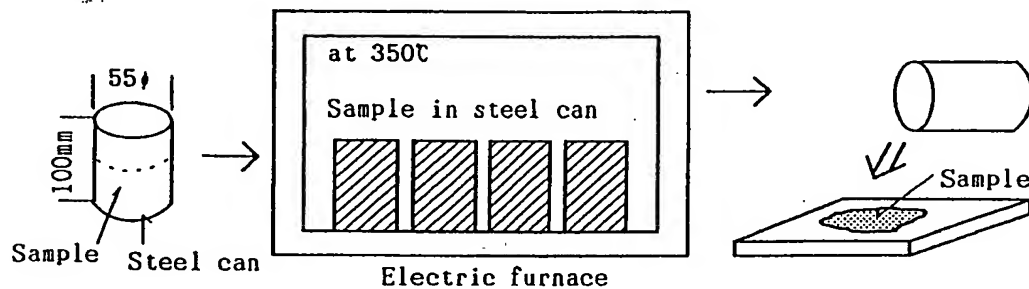


Fig. 2 Test method for hardening time

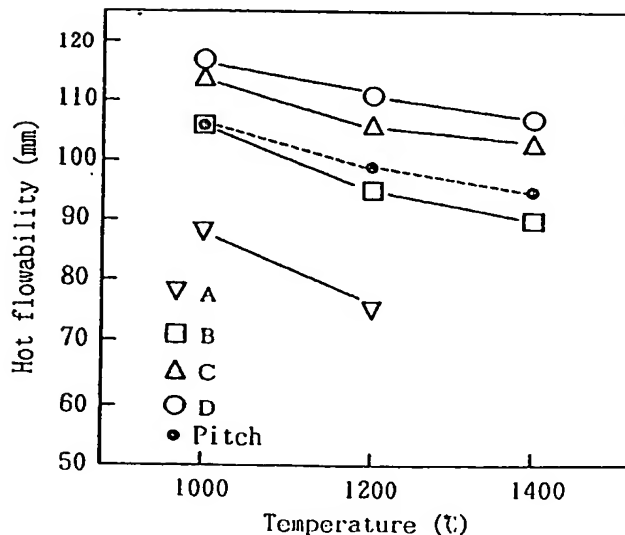


Fig. 3 Comparison of hot flowability results for various solvents

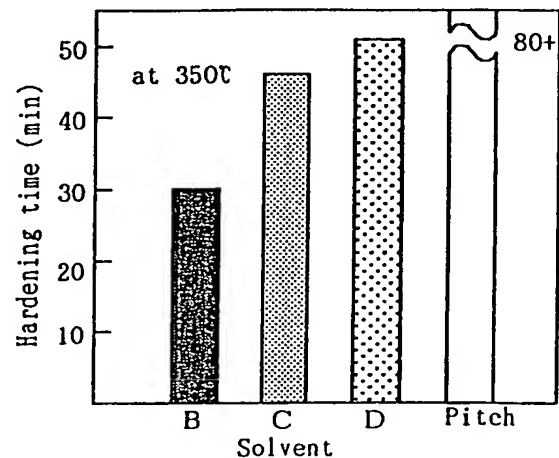
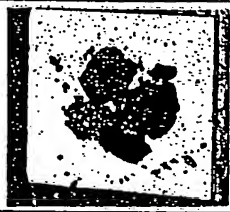


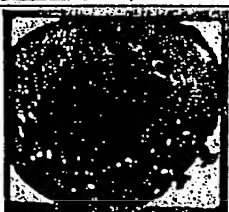

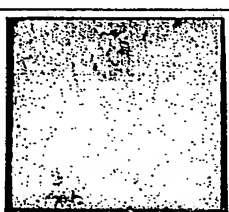
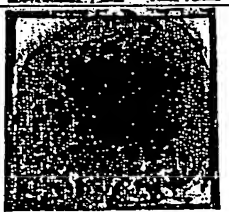

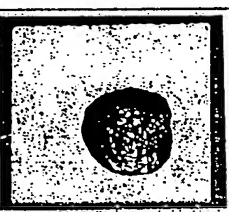
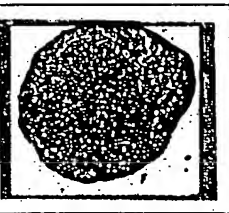
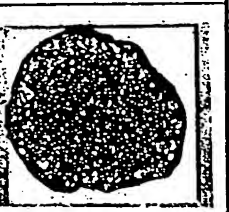
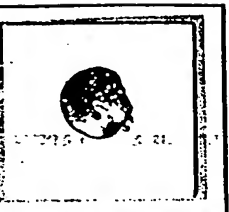


Fig. 4 Comparison of hardening times for various solvents

Curing time (min) Mixes	20	25	30	40	45	60	80
Case of solvent B							
Case of solvent C							
Case of solvent D							
Ordinary pitch bonded mix							

The appearances of specimens after hardening time test at 350°C

Fig. 5 Appearance of samples after the hardening time test at 350°C

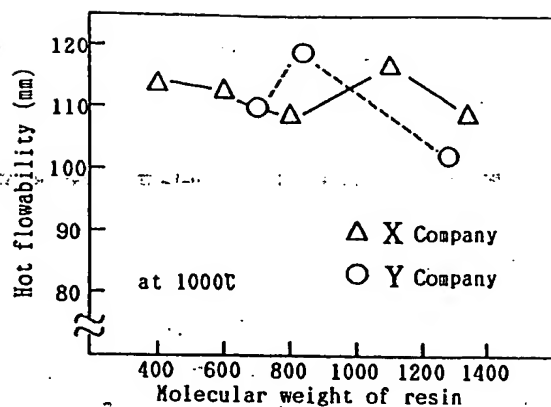


Fig. 6 Relationship between molecular weight of resin and hot flowability at 1000°C

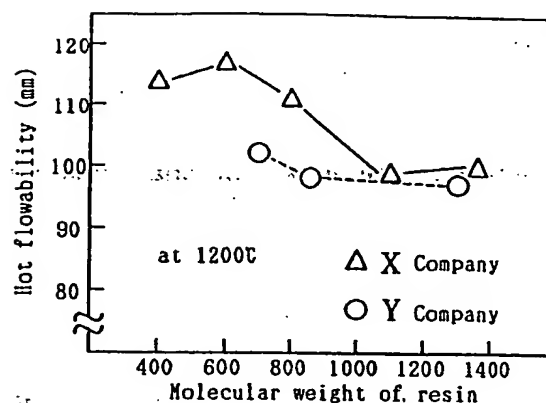


Fig. 7 Relationship between molecular weight of resin and hot flowability at 1200°C

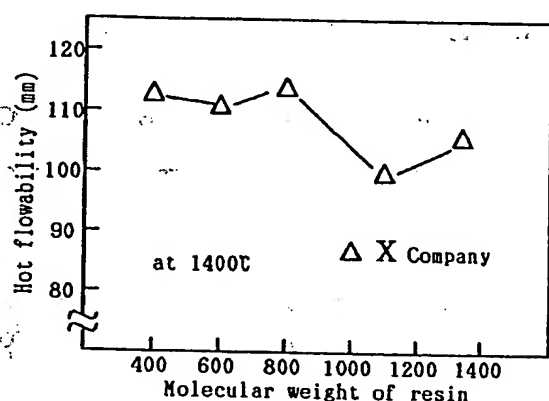


Fig. 8 Relationship between molecular weight of resin and hot flowability at 1400°C

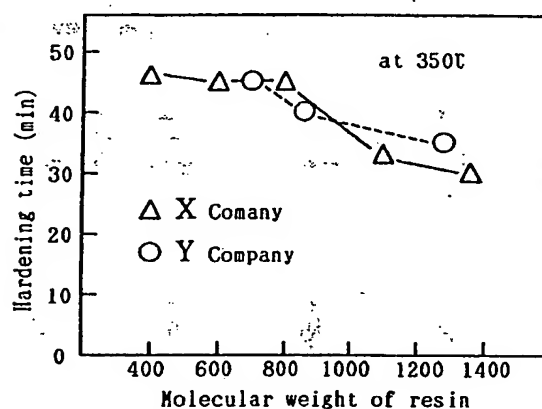


Fig. 9 Relationship between molecular weight of resin and hardening time

		Molecular weight of resin		
		Low	Medium	High
Boiling point of solvent	Lower			Shorter hardening time
	Medium	Better flowability		
	Higher			

Fig. 10 Characteristics of resin bonded mixes with various liquid resins

weight of the steel can was tared out each time.

Both the internal temperature and the weight loss were measured at 350°C and 600°C. At 350°C none of the materials caught fire. However at 600°C they did catch fire, because of the volatilization of combustible gases from the liquid resin and pitch.

## 5.2. Mechanism of Hardening of Resin-Bonded Mixes

Figs. 11 and 12 show the relationship between curing time and internal temperature for the mixes evaluated. The

resin-bonded mix hardened when the internal temperature was about 250°C. The pitch-bonded mix hardened at about 500°C.

Fig. 13 shows the relationship between curing time and weight loss for the mixes evaluated. A difference was observed based on the mode of weight loss. The pitch-bonded mix hardened when almost all of the combustible gas had evaporated. But the resin-bonded mix hardened when half of the combustible gas had evaporated. It was expected that the evolving gases would be  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ , etc., when the pitch and resin were changing to carbon-

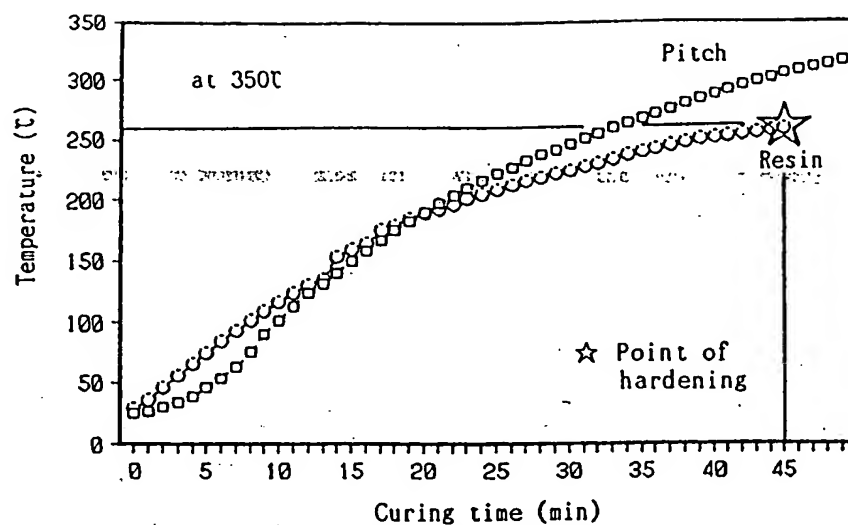


Fig. 11. Relationship between curing time and interior temperature of mixes exposed at 350°C

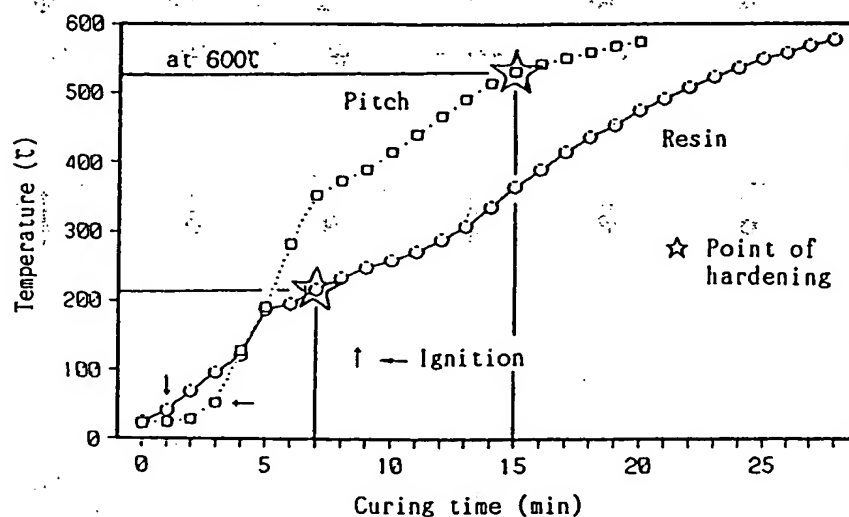


Fig. 12. Relationship between curing time and interior temperature of mixes exposed at 600°C

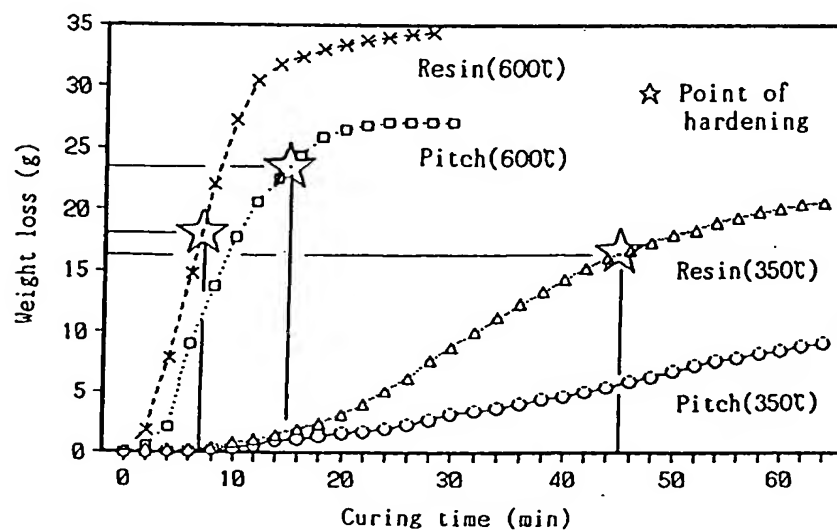


Fig. 13. Relationship between curing time and weight loss of mixes

ized carbon. The authors estimated that the weight loss of solvent in the liquid resin should have an effect on the hardening time of the resin-bonded mix, which was mixed using liquid resin. Fig. 14 shows the relationship between curing time and the ratio of weight loss to the weight of solvent. The resin bonded mix hardened when 80% of the solvent evaporated. The weight loss calculation showed that the ratio was more than 100%. The decomposition and polymerization of the resin due to heating, caused the weight loss of the mix to be greater than the weight of solvent.

According to the results, the mechanism of hardening of the resin-bonded mix is considered to be comparable with the hardening of pitch-bonded mixes. Fig. 15 shows that the resin-bonded mix hardens at temperatures under 300°C and pitch-bonded mixes harden at temperatures above 500°C. This explains why resin-bonded mixes have a shorter hardening time than pitch-bonded mixes.

### 5.3. Estimation of Hardening Time in Service

The authors estimated the hardening time for mixes in service for repair sections of various thickness and several conditions of residual heat. When the furnace is operating at the early part of a campaign, the amount of repair mix used is small, compared with the large amount of repair mix that is used later in the campaign. Therefore the curing time should be changed according to the conditions involved.

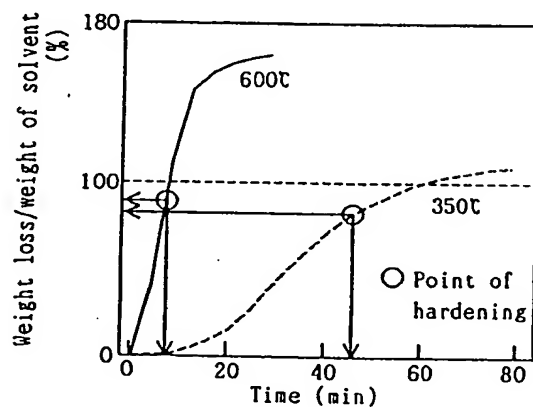


Fig. 14 Relationship between curing time and lost weight / weight of solvent

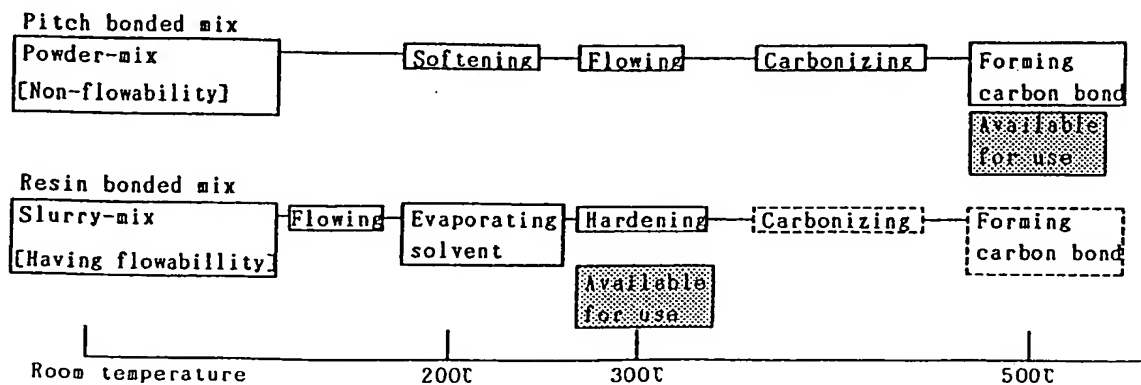


Fig. 15 Hardening process for pitch-bonded and resin-bonded hot repair mixes

The time required for the temperature inside the repair mix to reach 250°C was calculated on the basis of thermal conductivity of the mix, the temperature of the brick surface, and the radiant heat. Fig. 16 shows a schematic view of the heating effects in a repair mass. Even if the surface of the repair mass is stiff in appearance, the inside of the material may not be hard. Fig. 17 shows the temperature distribu-

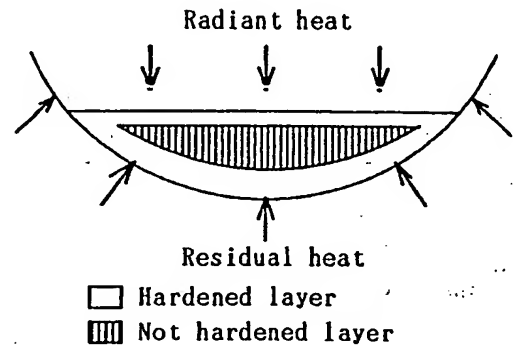


Fig. 16 Schematic view of heat input into a repair mass

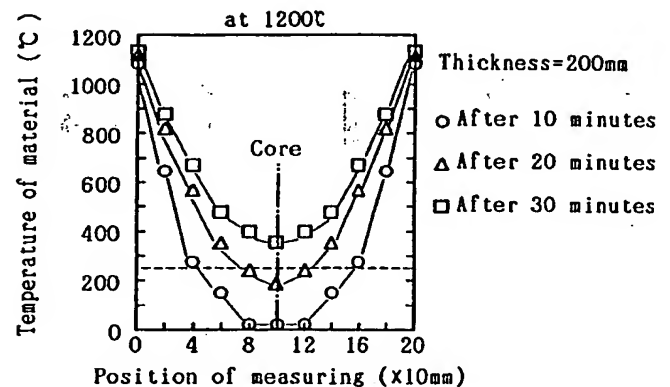


Fig. 17 Temperature distribution in a repair mass

Table 4 Time required (curing time) for temperature to reach 250°C at the center of repair mixes for various furnace temperatures

Curing time (min)		Furnace temperature (°C)		
		800	1000	1200
Thickness of repaired body (mm)	100	11	8	6
	200	37	30	25
	300	75	60	50

Table 5 Comparison of properties and performance of ordinary and improved hot repair mixes

Service conditions	Temperature	1000~1200°C	
	Amount in each repair	500~800kg	
	Thickness (estimation)	100~150mm	
Characteristic		Improved resin bonded mix	Ordinary pitch bonded mix
Chemical composition (%)			
MgO		76.8	73.2
C		2.3	7.3
Cast body at 600°C			
Apparent porosity (%)		24.1	28.8
Bulk density (g/cm³)		2.51	2.32
Modulus of rupture (MPa)		12.0	12.2
1500°C×3 hours			
Apparent porosity (%)		26.6	32.7
Bulk density (g/cm³)		2.49	2.29
Modulus of rupture (MPa)		13.3	6.1
Hot modulus of rupture at 1400°C (MPa)		7.3	5.9
Hardening time (min)		15	45
Hot flowability		○	○
Degree of smoking		Little	Much
Durability		Approx. 10ch	Approx. 10ch

tion in a repair mass after 10, 20, and 30 minutes, calculated for the same conditions, such as a residual temperature of 1200°C, and a 200 mm thickness of the repaired mass. Results indicated that 25 minutes was required for the center of the repair mass to reach 250°C. So if the BOF was tilted within 10 minutes after placement of the repair mix, the interior of the repair mass would flow out.

Table 4 shows the calculation results. There was good correlation between the calculated results and results in the field. By estimation of the conditions required for the repair mixes, stable and improved durability can be achieved.

Based on the examination of the hardening mechanism for resin-bonded mixes, the hardening time required for repair mixes can be predetermined on the basis of the temperature of the brick surface and the thickness of the repair mass. By maintaining the required curing time, the repair work will be more effective and the lining life will be prolonged.

Table 5 shows a comparison of the properties for one of the improved repair mixes and an ordinary repair mix.

## 6. Conclusions

An experimental study of resin-bonded hot repair casting mixes has been conducted. The following results were obtained:

1. To shorten the hardening time, choose solvents with lower boiling point and resin with higher molecular weight.
2. To have excellent hot flowability, choose solvents with higher boiling point and resin with lower molecular weight.
3. The required hardening time for repair mixes can be predetermined in service on the basis of the temperature of the brick surface and the thickness of the repaired mass. Maintaining the required curing time contributes to effective repair work and prolongs the lining life.

## References:

- 1) Akira Watanabe, Takeo Okamura, Fukuji Ohta: TAIKABUTSU 35 (10) 560-566 (1983)
- 2) Nobuyoshi Hiroki, Gensuke Muta, Takashi Miki, Akira Watanabe, Hirokuni Takahashi, Takanori Shimizu: TAIKABUTSU 42 (5) 266-267 (1990)

3) Tanezo Ishibashi, Kunio Furukawa, Kazuyuki Sugiyama, Naotoshi Yasuda: Taikabutsu 37 (10) 566-570 (1985)

4) Shigeru Fujiwara, Shigemi Harada, Koichi Endo, Seiji Aso, Satoshi Sakaki, Taizo Tamehiro, Tsuneo Yamaguchi, Yoshinobu Kambe: Taikabutsu 40 (9) 543-549 (1988)

5) Toshio Kanatani, Fumihiko Samukawa, Nobutaka Watanabe, Hideo Iwasaki, Yukio Oguchi, Hironobu Toritani: Taikabutsu 44 (8) 465-466 (1992)

6) Hirokuni Takahashi, Ichiro Yamashita, Yuichi Matsumoto, Ken-ichi Nobuhara: Taikabutsu 46 (3) 131-139 (1984)

7) Takanori Kominami, Hiroshi Sugimoto, Akira Ohte,

Takashi Yamamura, Ryosuke Nakamura, Chohei Sawaki: Taikabutsu 42 (5) 268-269 (1990)

8) Kyohei Funabiki, Masayuki Nakamura, Masaaki Tsuruya: Taikabutsu 33 (2) 64-80 (1981)

9) Daijiro Nishimura: Taikabutsu Overseas 15 (2) 10-14 (1995)

10) Ryuzo Ohshima, Toshitake Okada, Hirao Ohmori, Osamu Michihiro, Muneyoshi Katayama: Taikabutsu 46 (7) 355-362 (1994)

11) Takashi Yamamura, Yukitoshi Kubota, Ryosuke Nakamura: Shinagawa Technical Report No.33 123-134 (1990)

---

Translated from Taikabutsu 48[7] 357-365 (1996)